

JPW

Please type in plus sign (+) inside this box (+)

Patent and Trademark Office: U.S. Department of Commerce

0001/P Rev. 10/95 U.S. Department of Commerce Patent and Trademark Office	Application Number	10/784,348	
	Filing Date	02/23/2004	
	First Named Inventor	Katsuyuki Nakano	
	Group Art Unit		
	Examiner Name		
TRANSMITTAL FORM (to be used for all correspondence after initial filing)		Attorney Docket Number	4775-00006
Total Number of pages in this Submission		2+	

ENCLOSURES (check all that apply)		
<input type="checkbox"/> Fee Transmittal Form <input type="checkbox"/> Fee Attached  <input type="checkbox"/> Amendment/Response <input type="checkbox"/> After final  <input type="checkbox"/> Extension of Time Request  <input type="checkbox"/> Express Abandonment Request  <input type="checkbox"/> Information Disclosure Statement/PTO-1449  <input checked="" type="checkbox"/> Certified Copy of Priority Document(s)  <input type="checkbox"/> Response to Missing Parts/ Incomplete Application <input type="checkbox"/> Response to Missing Parts Under 37 1.52 or 1.53	<input type="checkbox"/> Assignment Papers (for an Application)  <input type="checkbox"/> Drawing(s)  <input type="checkbox"/> Licensing-related Papers  <input type="checkbox"/> Petition Checklist and Accompanying Petition  <input type="checkbox"/> To Convert a Provisional Application  <input type="checkbox"/> Power of Attorney, Revocation, Change of Correspondence Address  <input type="checkbox"/> Terminal Disclaimer	<input type="checkbox"/> After Allowance Communication To Group  <input type="checkbox"/> Appeal Communication to Board Of Appeals and Interferences  <input type="checkbox"/> Appeal Communication to Group ( Appeal Notice, Brief, Reply Brief)  <input type="checkbox"/> Proprietary Information  <input type="checkbox"/> Status Letter  <input checked="" type="checkbox"/> Additional Enclosure(s) (Please identify below) <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 5px;">Return receipt postcard</div>
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;">Remarks</div>		

SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT	
Firm Or Individual Name	JOSEPH J. JOCHMAN (Reg. No. 25,058) ANDRUS, SCEALES, STARKE & SAWALL, LLP 100 East Wisconsin Avenue, Suite 1100, Milwaukee, WI 53202
Signature	
Date	June 7, 2004

CERTIFICATE OF MAILING			
I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231 on this date:			
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">June 7, 2004</div>			
Typed or printed name	Barbara A. Johnson		
Signature		Date	6/7/2004



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application Of: )  
)  
KATSUYUKI NAKANO ET AL )  
)  
Application No.: 10/784,348 )  
)  
Filed: 02/23/2004 )  
)  
Group Art Unit: )  
)  
Examiner: )  
)  
PHOTOCATALYST PRODUCING )  
METHOD, PHOTOCATALYST AND )  
GAS PURIFIER )

TRANSMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

COMMISSIONER FOR PATENTS  
P.O.. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Enclosed is a certified copy of the priority document identified in the formal papers of this application as filed.

The claim for priority made in the formal papers is reiterated.

Acknowledgement of the receipt of this certified copy in the next Patent Office correspondence is respectfully requested.

Respectfully submitted,

ANDRUS, SCEALES, STARKE & SAWALL, LLP

Joseph J. Jochman  
Reg. No. 25,058

Andrus, Sceales, Starke & Sawall, LLP  
100 East Wisconsin Avenue, St. 1100  
Milwaukee, WI 53202  
(414) 271-7590  
Attorney Docket No: 4775-00006

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 3 年   2 月 2 4 日  
Date of Application:

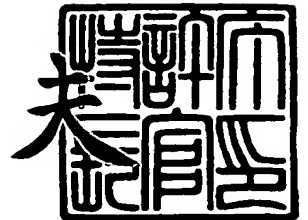
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 3 - 0 4 6 3 4 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                    [ J P 2 0 0 3 - 0 4 6 3 4 0 ]

出      願      人                    株式会社サンデコール  
Applicant(s):                    中野   勝之

2 0 0 4 年   2 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 8 4 1 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 E02008

【提出日】 平成15年 2月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 37/12

B01D 53/86

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県福岡市早良区原 5 丁目 2 - 2 7 - 1 0 3

【氏名】 中野 勝之

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県福岡市中央区渡辺通 1 丁目 1 1 - 1 6 - 6 0 2

【氏名】 東 英子

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県福岡市城南区別府 6 丁目 6 - 2 1 - 4 0 5

【氏名】 南里 政則

【特許出願人】

【住所又は居所】 福岡県福岡市東区松島 6 丁目 3 番 2 2 号

【氏名又は名称】 株式会社サンデコール

【特許出願人】

【住所又は居所】 福岡県福岡市早良区原 5 丁目 2 - 2 7 - 1 0 3

【氏名又は名称】 中野 勝之

【代理人】

【識別番号】 100091513

【弁理士】

【氏名又は名称】 井上 俊夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 034359

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光触媒の製造方法、光触媒および気体浄化装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 担体にチタニアと、熱触媒作用を有する金属と、を担持させて構成した光触媒の製造方法において、

チタニアを担持させた前記担体に、前記金属の化合物を担持させる金属担持工程と、

この金属担持工程で担体に担持した金属の化合物を第 1 の処理温度の加熱雰囲気中で水素還元する還元工程と、

この還元工程で還元せしめて得た金属を、第 2 の処理温度の加熱雰囲気中で酸化する酸化工程と、を含むことを特徴とする光触媒の製造方法。

【請求項 2】 前記第 2 の処理温度は、前記第 1 の処理温度以下であることを特徴とする請求項 1 記載の光触媒の製造方法。

【請求項 3】 前記第 2 の処理温度は、3 0 0℃～6 0 0℃であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光触媒の製造方法。

【請求項 4】 前記第 2 の処理温度は、5 0 0℃～6 0 0℃であることを特徴とする請求項 3 記載の光触媒の製造方法。

【請求項 5】 還元工程の後に、不活性ガスの雰囲気下で担体の温度を第 2 の処理温度に設定する温度調整工程を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

【請求項 6】 前記金属は、白金、ロジウム、ルテニウム、ニッケルの少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

【請求項 7】 白金の担持量は、光触媒の重量に対して 0. 0 4 重量%～0. 5 重量%であることを特徴とする請求項 6 記載の光触媒の製造方法。

【請求項 8】 チタニアの担持量は、光触媒の重量に対して 1 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

【請求項 9】 前記担体は、シリカビーズであることを特徴とする請求項 1

ないし 8 のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

【請求項 1 0】 前記金属担持工程の前に、担体にチタンテトライソプロポキシドとイソプロピルアルコールとを含む第 1 の処理液を含浸させる工程と、

前記担体に含浸したチタン化合物を加水分解させて担体にチタニアを担持させる工程と、

チタニアが担持した担体を焼成する工程を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の光触媒の製造方法によって製造されたことを特徴とする光触媒。

【請求項 1 2】 揮発性有機物を含む被処理気体を浄化処理するための気体浄化装置において、

請求項 1 1 に記載の光触媒が充填された反応器と、

この反応器内の光触媒に光を照射する光照射手段と、

前記被処理気体を光触媒に供給するための給排気手段と、を備え、  
浄化処理時の光触媒の温度が 1 0 0 ℃～2 0 0 ℃であることを特徴とする気体浄化装置。

【請求項 1 3】 前記揮発性有機物は、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、パラフィン炭化水素、オレフィン炭化水素、芳香族化合物の少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 記載の気体浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光触媒作用および熱触媒作用を有する光触媒の製造方法、この製造方法により得られる光触媒、および当該光触媒を用いて例えば空気中の揮発性有機物を分解する気体浄化装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、例えば空気中に含まれる揮発性有機物（V O C）による環境問題が深刻化している。その具体例としては、室内空間では建築材用の接着剤や防腐剤から

発生するホルムアルデヒドがシックハウス症候群を引き起こす原因となることが指摘されている一方、産業界に目を向けると例えば食品工場では残渣物から発生するアセトアルデヒドが悪臭の原因となっていることなどが一例として挙げられる。

#### 【0003】

従来においては、例えば活性炭などの吸着材を有する空気フィルタを用いて揮発性有機物を吸着することで空気を浄化する手法が行われていたが、活性炭の場合、吸着した有機化合物が活性点を覆うことにより、その吸着作用が次第に低下してしまう問題点が指摘されており、そのため活性炭に代わる浄化手段の一つとして、光が照射されると活性化して酸化還元作用を奏する、いわゆる光触媒作用を有する光触媒を用いて揮発性有機物を分解することにより、空気の浄化を行う手法が検討されている。

#### 【0004】

前記した光触媒の一例を挙げると、光触媒作用を有する酸化チタンであるチタニアを例えばシリカなどの担体に担持して構成される光触媒（以下、チタニア／シリカ触媒と呼ぶ）が知られている。ところで当該チタニア／シリカ触媒は強い酸化力は有しているが、酸化力に比して還元力が僅かながら劣っている。そのため前記チタニア／シリカ触媒に更に白金（Pt）を担持させることにより、酸化還元作用がより高められた光触媒（以下、白金－チタニア／シリカ触媒と呼ぶ）が得られることが知られている（例えば、非特許文献1参照。）。

#### 【0005】

前記した白金－チタニア／シリカ触媒を用いて揮発性有機物例えばアセトアルデヒドを含む空気を浄化する場合、光触媒群からなる触媒層が充填された反応器に光源例えばブラックライトなどから光を照射して当該光触媒を活性化させると共に、例えばファンなどの給排気手段により空気を光触媒に供給する。このとき光触媒作用によりアセトアルデヒドが例えば二酸化炭素、水に分解されることで空気が浄化される。

#### 【0006】

##### 【非特許文献1】



E.Obuchi、T.Sakamoto、and K.Nakano「Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst」、Chemical Engineering Science 54(1999)、1999年3月26日発行、P.1525-1530

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上述の光触媒ではアセトアルデヒドの分解が充分でないことが問題となる。即ち、光触媒によりアセトアルデヒドの大部分を分解することができるが、アセトアルデヒドは数十 p p m レベルで残ってもその強い臭気により不快感を感じてしまうことがある。また触媒活性が低いと、二酸化炭素、水にまでアセトアルデヒドが分解されず、例えば中間反応体であるギ酸、酢酸などの別の臭気物質が生成されてしまう場合がある。そのため、例えば室内空間内の空気を浄化する場合には、光触媒に室内の空気を循環供給させて、ある程度時間をかけてアセトアルデヒドや中間反応体の濃度を低下させているのが実情である。従って、より高い分解率で速やかに空気を浄化することのできる手法が求められており、その一つとして光触媒の更なる高活性化が検討されている。

#### 【 0 0 0 8 】

また他の問題として、揮発性有機物であるアセトアルデヒドを分解したときのいわば残渣物であるコークが触媒表面に付着すると、触媒の活性点がコークで覆われてアセトアルデヒドの分解率が低下する場合がある。このコークは触媒被毒であるが、加熱炉にて例えば 2 0 0 ～ 4 0 0 ℃ に加熱するといった触媒再生処理を行えば取り除くことができる。しかし当該再生処理を行うためには気体の浄化処理を中断し、光触媒を反応器から取り出して処理を行わなくてはならず、手間がかかる懸念がある。更にアセトアルデヒドの分解率をある程度維持しようとすると、触媒表面のコークが増えすぎないように触媒再生処理の頻度が多くなる懸念がある。

#### 【 0 0 0 9 】

本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、例えば高い分解率で気体を浄化することのできる高活性な光触媒、この光触媒の製造方法および、当該光触媒を用いて高い分解率で気体を浄化することのできる気体浄化装

置を提供することにある。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の光触媒の製造方法は、担体にチタニアと、熱触媒作用を有する金属と、を担持させて構成した光触媒の製造方法において、

チタニアを担持させた前記担体に、前記金属の化合物を担持させる金属担持工程と、

この金属担持工程で担体に担持した金属の化合物を第1の処理温度の加熱雰囲気中で水素還元する還元工程と、

この還元工程で還元せしめて得た金属を、第2の処理温度の加熱雰囲気中で酸化する酸化工程と、を含むことを特徴とする。

#### 【0011】

本発明の光触媒を製造する方法によれば、水素還元処理後に酸化処理を行うことにより、金属が極めて強い還元状態から解除され、そのため極めて微細な結晶体となった金属が触媒表面上に高分散化する。その結果、光触媒反応と共に、金属による熱触媒反応が促進されるので、高活性な光触媒を得ることができる。

#### 【0012】

前記第2の処理温度は、例えば前記第1の処理温度以下であってもよい。前記第2の処理温度は、例えば300℃～600℃であってもよく、あるいは例えば500℃～600℃であってもよい。更に還元工程の後に、例えば不活性ガス雰囲気下で担体の温度を第2の処理温度に設定する温度調整工程を含むようにしてもよい。

#### 【0013】

また前記金属は、例えば白金、ロジウム、ルテニウム、ニッケルの少なくとも一つであってもよい。更に白金の場合には、その担持量が例えば光触媒の重量に対して例えば0.04重量%～0.5重量%であってもよい。更にまた、チタニアの担持量は、光触媒の重量に対して例えば10重量%以上であってもよい。更にまた、前記担体は、例えばシリカビーズであってもよい。更には、前記金属担持工程の前に、担体にチタンテトライソプロポキシドとイソプロピルアルコール

とを混合してなる第1の処理液を含浸させる工程と、前記担体に含浸したチタン化合物を加水分解させて担体にチタニアを担持させる工程と、チタニアが担持した担体を焼成する工程を含むようにしてもよい。

#### 【0014】

本発明の光触媒は、上述の光触媒の製造方法によって製造されたことを特徴とする。

#### 【0015】

本発明の気体浄化装置は、揮発性有機物を含む被処理気体を浄化処理するための気体浄化装置において、

請求項11に記載の光触媒が充填された反応器と、

この反応器内の光触媒に光を照射する光照射手段と、

前記被処理気体を光触媒に供給するための給排気手段と、を備え、

浄化処理時の光触媒の温度が100℃～200℃であることを特徴とする。

前記揮発性有機物は、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、パラフィン炭化水素、オレフィン炭化水素、芳香族化合物の少なくとも一つであってもよい。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の光触媒の製造方法に係る実施の形態について図1を参照しながら説明する。先ず図1のステップS1に示すように、例えばシリカからなる多孔質の担体例えば平均粒径が2～4mmのシリカビーズを例えば500℃で加熱乾燥させて水分を取り除いた後、ステップS2に示すように、チタンテトラアルコキシド例えばTIP（チタンテトライソプロポキシド）と、アルコール例えばIPA（イソプロピルアルコール）とを所定の比率例えば同比率で混合してなる第1の処理液を前記シリカビーズに例えば常温で含浸させる。この状態を例えば一昼夜保持してシリカビーズの表面および細孔内に万遍なく第1の処理液を広げる。しかる後、ステップS3に示すように、母液からシリカビーズを取り出し、湿潤雰囲気例えば大気中に放置してTIPの加水分解反応を促進させることでチタニア（ $\text{TiO}_2$ ）が生成する。このチタニアは例えばアナターゼ型の結晶体である。続いてステップS4に示すように、シリカビーズを例えば500℃で2時間焼成し

てチタニア／シリカ触媒を得る。ここでチタニアの担持率が低いとチタニアの光触媒作用が十分に得られず、また高すぎるとシリカビーズの細孔が閉塞されて比表面積が減少するといった理由から、シリカビーズの表面が万遍なくチタニアで覆われるようにするのが望ましい。本例ではその後に得られる白金－チタニア／シリカ触媒の重量に対して例えば10重量%以上、特に10～25重量%に設定するのが好ましい。

#### 【0017】

更に続いてステップS5に示すように、上述のチタニア／シリカ触媒に白金化合物を含む第2の処理液例えば塩化白金酸水溶液を例えば常温で含浸させた後、ステップS6に示すように、例えば減圧乾燥機にて減圧乾燥させて、当該チタニア／シリカ触媒の重量が略恒量になるまで水分を取り除く。その後、当該触媒に不活性ガス例えばアルゴンガスを供給してアルゴン雰囲気下で加熱昇温する。そしてステップS7に示すように、第1の処理温度例えば300℃以上、好ましくは600℃になったらアルゴンガスに代えて水素ガスを供給し、水素雰囲気下において例えば2時間の水素還元処理を行うことにより、白金化合物である塩化白金酸を例えば白金まで還元させる。続いてステップS8に示すように、供給ガスを水素ガスからアルゴンガスに戻して、アルゴン雰囲気下で触媒を温調して第2の処理温度例えば300～600℃、好ましくは500～600℃に設定する。更に続いてステップS9に示すように、アルゴンガスに代えて例えば空気を供給し、大気雰囲気下において例えば1時間の酸化処理を行うことにより、白金－チタニア／シリカ触媒を得る。ここで白金の担持率が低すぎると白金の金属触媒作用が得られず、高すぎるとチタニアの光触媒活性を低下させるだけでなくコスト面で割高となるといった理由から、白金の担持量は、その後に得られる白金－チタニア／シリカ触媒の重量に対して例えば0.04～0.5重量%、特に0.1重量%に設定するのが好ましい。なお、酸化処理は空気に限られず、例えば酸素ガス、オゾンガス、あるいは酸化性ガスを用いるようにしてもよい。

#### 【0018】

ここで前記酸化処理を行ったときの触媒表面の様子に着目して説明すると、先ず前段の工程である水素還元処理を行うと、既述のように白金化合物が還元され

て白金となる。このとき微視的にみると白金は筏状の結晶構造を有する結晶体となって触媒上に分散している。この状態を「極めて強い還元状態」と呼ぶものとする、次いで例えば水素還元処理温度よりも高くない第2の処理温度で酸化処理を行うことにより、前記筏状の結晶構造中の結合手が切れて極めて微細な結晶粒子となった白金が触媒表面に高分散する。即ち白金は酸化処理により酸化物までは至らない程度に酸化されて、前記した極めて強い還元状態から解除されることとなる。

#### 【0019】

上述の手法により得られた白金-チタニア/シリカ触媒を用いて揮発性有機物例えばアセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、パラフィン系の炭化水素、オレフィン系の炭化水素および芳香族化合物などを少なくとも一つ含む被処理気体を浄化するための気体浄化装置について図2及び図3を参照しながら説明する。なお図2は気体浄化装置の縦断面図であり、図3は図2に記載の断面P-P'における平面図である。図中10は装置の本体部をなす筐体であり、この筐体10の内部には、少なくとも一部に光透過性部材を含む例えば直径10mm、厚さ0.5mm、長さ200mmの筒状の反応器である反応管11が設けられている。また反応管11内には、上述の手法により得た光触媒が例えば170mmの充填高さで充填されて触媒層12が形成され、更に当該触媒層12は光触媒を通過させない程度の大きさのガス通流孔が形成されているサポート部材13により上下から支持されている。なお前記光透過性部材は例えば耐熱性ガラス（商品名；パイレックスガラス）、石英ガラス、アクリル、ポリカーボネイトなどから選択される。

#### 【0020】

前記筐体10内には、例えば紫外光を含む光を照射するための光照射手段である光源例えばブラックライト14が反応管11の周囲を囲むようにして複数本例えば4本設けられている。このとき当該ブラックライト14の輻射熱により、浄化処理温度例えば後述するコーク様物質の着火温度の下限温度以下、被処理気体が例えばアセトアルデヒドを含む場合は触媒層12の温度が例えば100～200℃、好ましくは150℃になるようにして構成されており、その一例として例

例えば 6 W のブラックライト 1 4 を用いた場合にあってはブラックライト 1 4 と反応管 1 1 との隙間である離間距離  $L$  が例えば 3 mm に設定する構成が具体例として挙げられる。また反応管 1 1 の上流側には被処理気体に含まれる粉塵などの固形浮遊物を分離するためのフィルタ 1 5 が設けられ、反応管 1 1 の下流側には被処理気体を触媒層 1 2 に供給するための給排気手段例えばファン 1 6 が設けられている。

### 【0 0 2 1】

前記気体浄化装置を用いて、被処理気体例えばアセトアルデヒドを含む空気を浄化する場合、先ずファン 1 6 が起動されて空気がフィルタ 1 5 に導入され、ここで粉塵などの固形浮遊物が分離された後、触媒層 1 2 に供給される一方で、ブラックライト 1 4 により例えば紫外光が光触媒に照射されると、チタニアのバンドギャップを飛び越えて電子が伝導体に移動して光触媒が活性化する。ここで活性化された光触媒の表面と空気中のアセトアルデヒドが接触すると、アセトアルデヒドが例えば二酸化炭素、水にまで分解される一方で、副生したコーク様物質及び／又はコークが触媒表面に付着する。コーク様物質とは、後にコークとなる揮発性前駆体である。そのため触媒の活性点が減少して次第に分解率が低下するが、このとき例えばブラックライト 1 4 からの輻射熱を受けて活性化した白金の触媒燃焼反応により、コーク様物質が着火して燃焼し、そしてその周辺にあるコークをも燃焼させる。この燃焼したコーク様物質及び／又はコークは例えば炭酸ガスとなって触媒表面から分離される。このようにして触媒表面上のコーク様物質及び／又はコークが燃焼することで、これまでコーク様物質及び／又はコークに覆われていた触媒の活性点が再び現れてアセトアルデヒドの分解反応に寄与する。更にはこのときの燃焼熱により、白金による触媒燃焼反応が更に盛んに行われる。こうしてアセトアルデヒドが分解されて空気が浄化されることとなる。なお、前記した反応の他に、活性化された光触媒と、空気中の酸素および水が接触した際に活性酸素が生成し、この活性酸素とアセトアルデヒドが反応して炭酸ガスと水が生成する反応も起きていると考えられる。

### 【0 0 2 2】

上述の実施の形態によれば、触媒調製時において水素還元処理後に所定の温度

で酸化処理を行うことにより、白金が極めて強い還元状態から解除され、極めて微細な結晶粒子となった白金が触媒上に高分散する。そのため筏状の結晶体となることで失われていた白金の金属特性である酸素分子や水素分子を解離する力が回復し、高い活性を得ることができる。その結果、当該白金による触媒燃焼反応が促進されて例えばコーク様物質を着火することができるので、後述する実施例からも明らかなように、この触媒は光触媒作用と熱触媒作用とが相俟って活性が急激に上昇すると共に、その後も高い活性を維持することができる。なお、触媒調製時においてシンタリングが生じる温度よりも低い温度であれば第 1 の処理温度よりも第 2 の処理温度を高く設定するようにしてもよい。

### 【 0 0 2 3 】

更に上述の実施の形態によれば、光源であるブラックライト 1 4 から光触媒に熱を供給して所定の温度で浄化処理を行うことにより、この熱により白金の触媒燃焼反応が促進されて、コーク様物質の着火現象をより確実に起こすことができる。このため触媒に付着したコーク様物質及び／又はコークが燃やされて、触媒の活性が低下するのを抑えることができる。その結果、触媒再生処理を行わなくてもよいか、その頻度を極めて少なくすることができる。なお、気体の浄化処理温度である触媒層 1 2 の温度が高すぎるとコーク様物質が固化してコークとなってしまう、着火がし難くなるといった理由から、揮発前駆体であるコーク様物質の状態で制御することが望ましく、更には生成するコーク様物質の種類に応じて浄化処理温度を決めるのが好ましい。そのため本例では前記したようにコーク様物質の着火温度の下限に設定している。

### 【 0 0 2 4 】

本発明の光触媒においては、担体に担持する熱触媒作用を有する金属としては、白金に限られず、例えばロジウム、ルテニウム、パラジウム、ニッケルなどの中から選択される金属であってもよい。この場合であっても水素還元処理の後に酸化処理をすることで極めて強い還元状態が解除され、当該金属の金属特性が回復するので上述の場合と同様の効果を得ることができる。また本発明の光触媒においては、チタニアはアナターゼ型に限られず、例えばルチル型、ルチルーアナターゼ型であってもよい。更に光触媒作用を有していればチタニアに限らず例え

ばニオブ酸化物などを担持するようにしてもよい。更にまた、本発明の光触媒においては、担体はシリカに限られず、例えばアルミナ、好ましくは $\gamma$ -アルミナ、ケイソウ土、しっくいなどの多孔質体であってもよい。

#### 【0025】

本発明の気体浄化装置においては、光触媒に熱を供給するための加熱手段を別に設けるようにしてもよいが、既述のようにして光と熱とを共通の光源から供給する構成とすれば設備コストを低くできる点で得策である。更に本発明の気体浄化装置においては、光源はブラックライト 14 に限られず、紫外線領域の光を発するものであれば例えば蛍光灯、UV ランプ、水銀灯、オゾンランプ、殺菌ランプなどであってもよい。この場合であっても上述の場合と同様の効果を得ることができる。

#### 【0026】

更に本発明の気体浄化装置においては、図 4 (a) に示すように反応管 11 およびブラックライト 14 からなる反応ユニットを複数組み込む構成であってもよい。更に筐体 10 内に複数の反応管 11 を設けるようにしてもよい。その一例を図 4 (b) に示しておくが、これは発明を限定するものではなく、反応管 11 およびブラックライト 14 の数や配列は、被処理気体の供給流量、揮発性有機物の種類および光源の種類などに応じて決めるのが好ましい。更にまた、反応管 11 の外側から光を照射する構成に限られず、例えば図 4 (c) に一例として示すように、反応管 11 の内側にブラックライト 14 を設けて内部から照射するようにしてもよい。

#### 【0027】

##### 【実施例】

続いて本発明の効果を確認するために行った実施例について説明する。

##### (実施例 1)

本例では、本発明に係る白金-チタニア/シリカ触媒を調製した例を示す。先ずシリカ担体は、平均孔径が 30 nm の細孔を有する平均粒径 2 ~ 3 mm のシリカビーズ、富士シリシア化学 (株) 製の CAR i A C T 30 を用いた。先ずシリカビーズを 500 °C に加熱して乾燥させた後、100 g を計量してビーカーに採取



した。次いでTIPとIPAとを混合した第1の処理液を、ビーカー内のシリカビーズを振り混ぜながら、ビューレットを用いて徐々に滴下し、シリカビーズが十分に浸された状態で24時間放置した。その後シリカビーズを取り出し、500℃の大気雰囲気下で2時間焼成してチタニア／シリカ触媒を得た。しかる後、ビーカーに移したチタニア／シリカ触媒に0.1重量%の白金が担持されるように塩化白金酸溶液に含浸させて一昼夜放置した後、減圧乾燥器で減圧乾燥を開始した。触媒が略恒量になった後、減圧乾燥器からチタニア／シリカ触媒を取り出して、アルゴンガスを供給しながらアルゴン雰囲気下で触媒を600℃に昇温し、次いでアルゴンガスから水素ガスに切り替えて水素雰囲気下において600℃（第1の処理温度）で2時間水素還元した。更に続いてアルゴンガスに切り替えてアルゴン雰囲気下において1時間保持した後、空気に切り替えて大気雰囲気下において600℃（第2の処理温度）で1時間酸化処理した。そしてアルゴン雰囲気に戻してから触媒の温度を下げて白金－チタニア／シリカ触媒を得た。この白金－チタニア／シリカ触媒を触媒Aとする。

#### 【0028】

##### （実施例2）

この実施例2では、酸化処理を500℃（第2の処理温度）で行ったことを除いて実施例1と同じ処理を行って白金－チタニア／シリカ触媒を得た。この白金－チタニア／シリカ触媒を触媒Bとする。

#### 【0029】

##### （実施例3）

この実施例3では、酸化処理を400℃（第2の処理温度）で行ったことを除いて実施例1と同じ処理を行って白金－チタニア／シリカ触媒を得た。この白金－チタニア／シリカ触媒を触媒Cとする。

#### 【0030】

##### （実施例4）

この実施例4では、酸化処理を300℃（第2の処理温度）で行ったことを除いて実施例1と同じ処理を行って白金－チタニア／シリカ触媒を得た。この白金－チタニア／シリカ触媒を触媒Dとする。

## 【0031】

## (比較例1)

本例は、酸化を行わなかったことを除いて実施例1と同じ処理を行って白金-チタニア/シリカ触媒を得た比較例1である。この白金-チタニア/シリカ触媒を触媒Eとする。

## 【0032】

実施例1～4および比較例1で得られた触媒A～Eの分解性能を測定するために行った試験について以下に説明するが、その前に試験に用いた気体浄化装置の装置条件について説明すると、反応管11には、直径10mm、長さ200mm、厚さ0.5mmのパイレックスガラスを用いた。光触媒は充填高さが170mmになるようにして反応管11内に充填した。光源には、6Wのブラックライト14を4本用い、反応管11との離間距離Lを3mmに設定した。

## 【0033】

## (試験例1)

本試験例1では、水素還元後に行う酸化処理の効果を確認すべく、実施例1～4および比較例1で得られた触媒A～Eの分解性能を測定した。アセトアルデヒドを3000体積ppm含む25℃の空気を調製し、流量120ml/minで反応管11内に充填した触媒A(B～E)に接触させ、吸着平衡を確認後、ブラックライト14により触媒A(B～E)に光を照射して5～6時間の分解試験を行った。このときガスクロマトグラフを用いて約10分間隔で触媒層14出口の空気に残っているアセトアルデヒドの分析を行い、計算により分解率を求めた。ここで分解率とは、
$$\left( \frac{\text{入口濃度 (体積 ppm)} - \text{出口濃度 (体積 ppm)}}{\text{入口濃度 (体積 ppm)}} \right) \times 100$$
の計算式から求めたものである。

## 【0034】

## (試験例1の結果と考察)

触媒A～Eの分解率の結果を図5に示す。この図5の結果からも明らかなように、試験開始から50minまでは触媒A～Eの全ての触媒において分解率が低下した。しかし触媒Aにおいてはここから分解率が急速に上昇し、100min

が経過した頃には 9 0 % を越えている。その後も 9 0 % 以上の分解率を安定して維持しており、安定時の平均分解率は 9 6 . 5 % であった。触媒 B についてみると、8 0 m i n が経過した頃から分解率が急速に上昇し、1 5 0 m i n には 9 0 % に達している。また触媒 A と同様に以後分解率は安定しており、安定時の平均分解率は 9 2 . 0 % であった。一方、触媒 C は 1 5 0 m i n を経過した頃から概ね分解時間に比例して分解率が上昇し、3 5 0 m i n には 9 0 % に達している。また触媒 D は、2 0 0 m i n を過ぎたあたりから分解率が上昇し初めて 3 5 0 m i n に 3 0 % になり、最終的には 9 0 % を越えた。これに対して酸化処理を行わなかった触媒 E は極端な上昇は見られず、分解率が安定している 1 0 0 m i n 以降の平均分解率は 1 5 % 程度であった。即ち、水素還元処理の後に酸化処理を行うことにより、触媒の活性が高められることが確認された。また酸化処理の温度（第 2 の処理温度）が高い方が分解率が早期に上昇することが確認された。また触媒 A を用いた場合、処理後の空気中の酢酸濃度は 5 体積 p p m 以下であった。即ち、中間反応体の生成が少ないことが確認された。

#### 【 0 0 3 5 】

##### （試験例 2）

本試験例は、光源からの熱の影響を確認すべく行った試験例 2 である。光触媒は、実施例 2 で得られた触媒 A を用いた。試験は、供給路（図示せず）を介して反応管 1 1 とブラックライト 1 4 との隙間に室温の冷却ガスを供給して触媒層を冷却したことを除いて試験例 1 と同じである。

#### 【 0 0 3 6 】

##### （試験例 3）

本試験例は、光源からの光の影響を確認すべく行った試験例 3 である。光触媒は、実施例 2 で得られた触媒 A を用いた。試験は、反応管 1 1 の外側をアルミニウム箔で覆い光が触媒層 1 2 に当たらないようにしたことを除いて試験例 1 と同じである。

#### 【 0 0 3 7 】

##### （試験例 2、試験例 3 の結果と考察）

試験例 2、試験例 3 の分解率の結果を図 6 に示す。この図 6 には前記した試験

例 1 の触媒 A の結果も併せて示す。先ず試験例 2 においては、触媒層 1 2 の平均温度は 4 8 . 0 ℃であり、安定時の平均分解率は 4 2 . 6 %であった。また試験例 3 においては、触媒層 1 2 の平均温度は 1 4 4 . 8 ℃であり、安定時の平均分解率は 2 7 . 2 %であった。一方、試験例 1 において述べたように、光および熱の両方を供給したときの分解率は 9 6 . 6 %であり、光のみ供給した場合の分解率と、熱のみ供給した場合の分解率とを単に加算した 6 9 . 8 % (= 4 2 . 6 % + 2 7 . 2 %) を上回る結果となっている。即ち、光と熱とを触媒に供給することにより、その複合効果により高い触媒活性が得られることが確認された。

#### 【 0 0 3 8 】

##### (試験例 4)

本試験例は、試験例 1 と同様の分解試験を繰り返し行った試験例 4 である。光触媒は、実施例 1 で得られた触媒 A を用いた。

#### 【 0 0 3 9 】

##### (試験 4 の結果と考察)

分解率の結果を図 7 に示す。この図 7 の結果から明らかなように、繰り返し使用した場合の 2 回目以降の分解率は、開始初期の分解率は 5 0 %程度であるが、早い時間帯において急激に上昇し、5 0 m i n には 8 0 ~ 9 0 %に達している。その後は分解率が安定し、安定したときの平均分解率は夫々 9 0 %以上あった。即ち、本発明の光触媒は繰り返し使用しても高い活性が得られることが確認された。ここで 1 回目 ( F r e s h ) の分解率の推移と、2 ~ 5 回目の分解率の推移が異なることについて考察すると、2 回目からは前回使用したときのコーク様物質 ( 2 回目の場合は 1 回目で付着したコーク ) が触媒上に残っているため、触媒層 1 2 の温度が上昇すれば早い時間帯においてコーク様物質の着火現象が起きており、そのため 1 回目のようにコーク様物質がある程度溜まって着火するのとは比べて短い時間で着火し、また分解率が一度低下することもないと考えられる。

#### 【 0 0 4 0 】

##### 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、触媒調製時において水素還元処理後に酸化処理

を行うことにより、極めて微細な結晶粒子となった白金が触媒上に高分散するので、高活性な光触媒を得ることができる。またこの光触媒を例えば光源から光と熱とを光触媒に供給することのできる気体浄化装置に適用することにより、コーク様物質の着火現象が促進されて触媒活性が低下するのが抑えられるので、高い分解率で気体中の揮発性有機物を分解することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の光触媒の製造方法に係る実施の形態を示す工程図である。

【図 2】

本発明の気体浄化装置に係る実施の形態を示す縦断面図である。

【図 3】

本発明の気体浄化装置に係る実施の形態を示す平面図である。

【図 4】

本発明の気体浄化装置の他の例を示す平面図である。

【図 5】

本発明の効果を確認するために行った実施例の結果を示す特性図である。

【図 6】

本発明の効果を確認するために行った実施例の結果を示す特性図である。

【図 7】

本発明の効果を確認するために行った実施例の結果を示す特性図である。

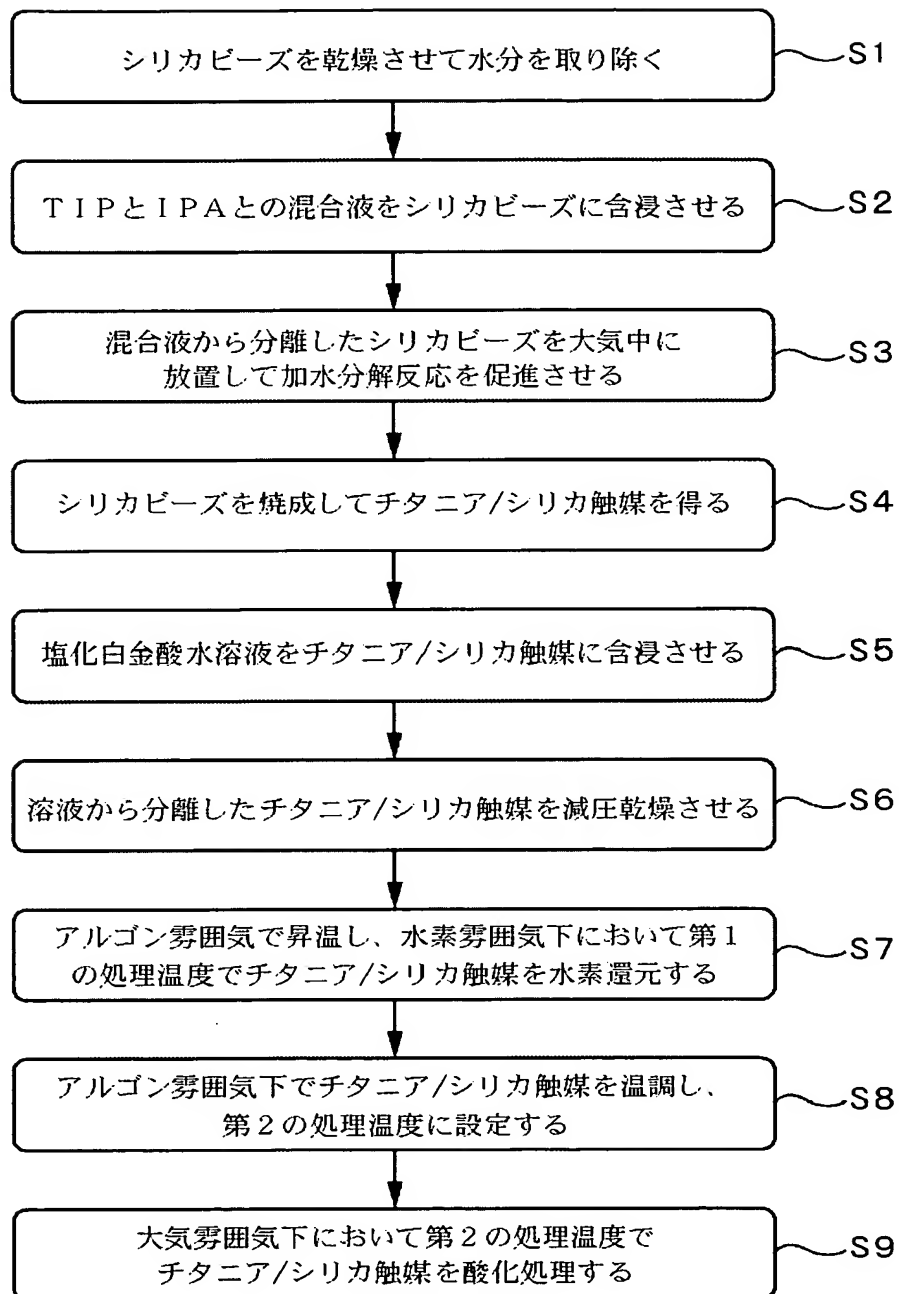
【符号の説明】

- 1 0      筐体
- 1 1      反応管
- 1 2      触媒層
- 1 4      ブラックライト
- 1 5      フィルタ
- 1 6      ファン

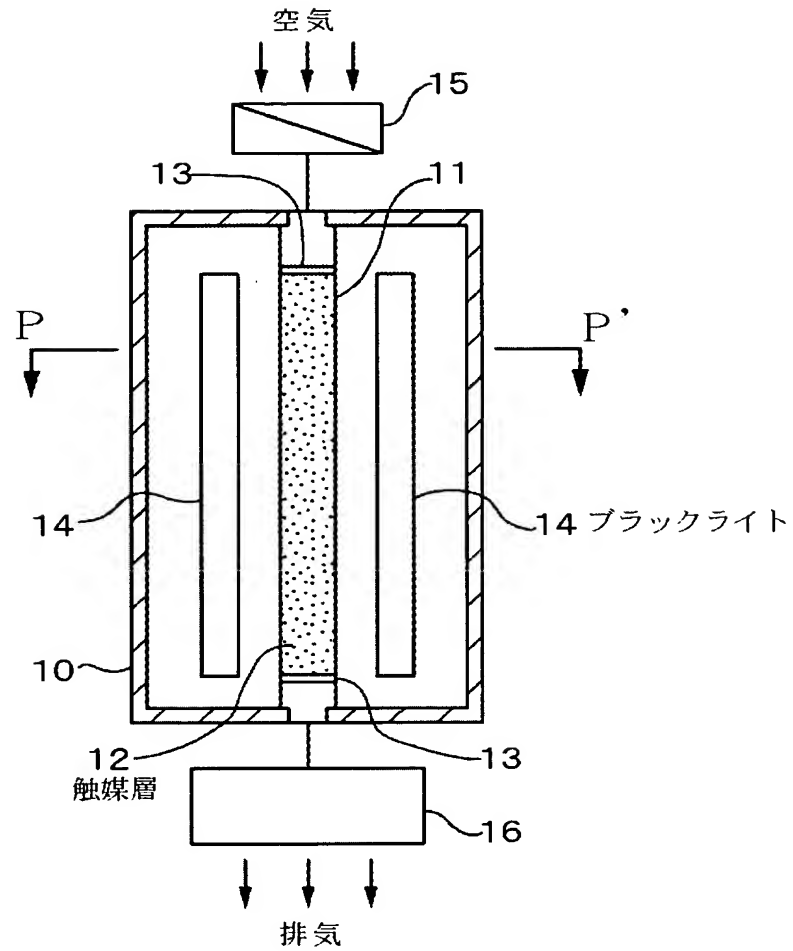
【書類名】

図面

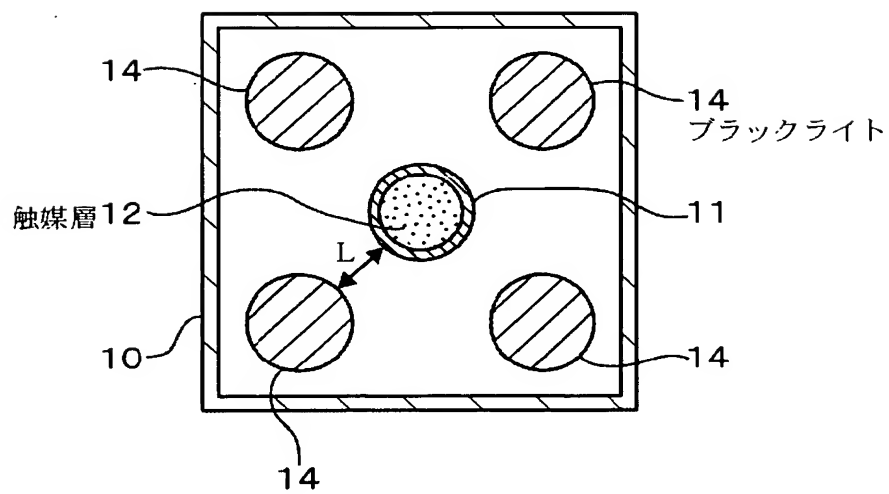
【図 1】



【図 2】

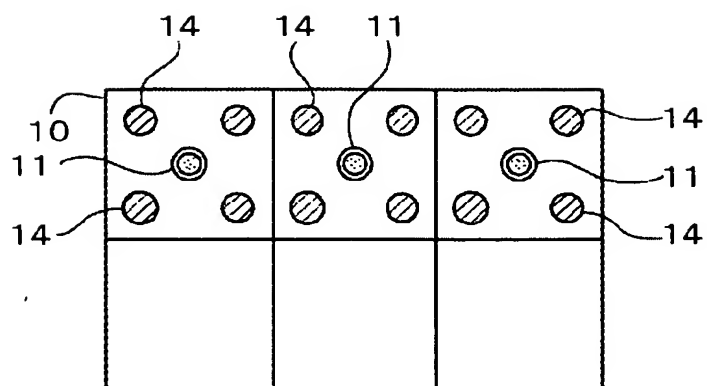


【図 3】

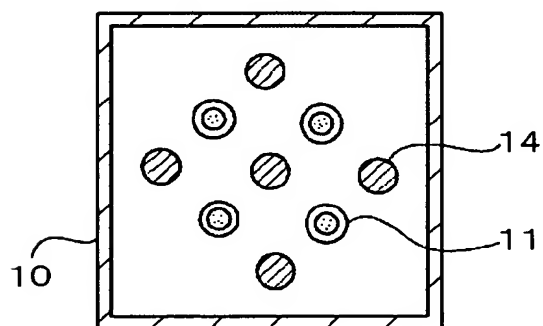


【図 4】

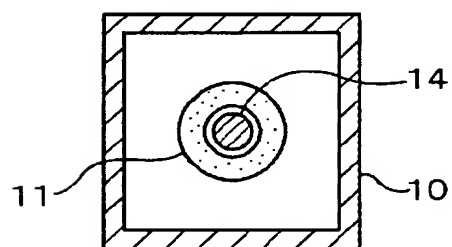
(a)



(b)

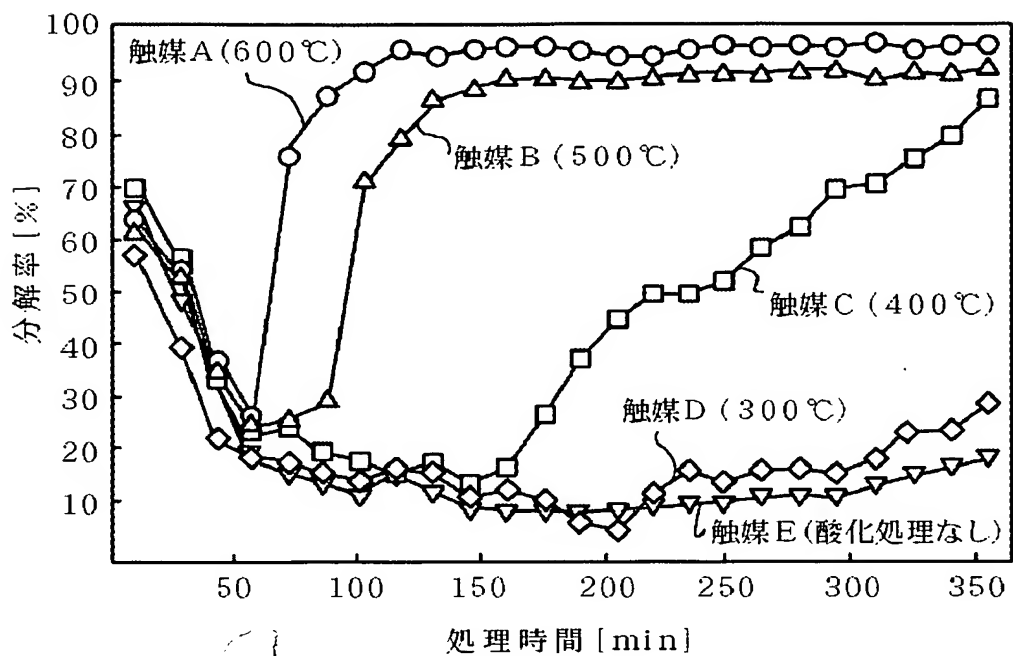


(c)

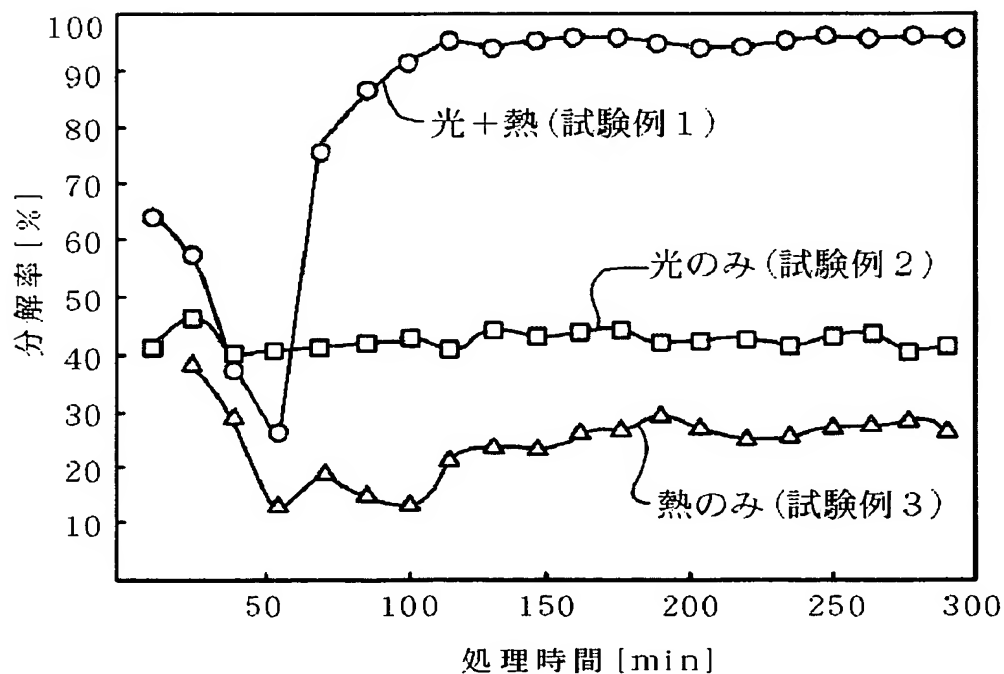




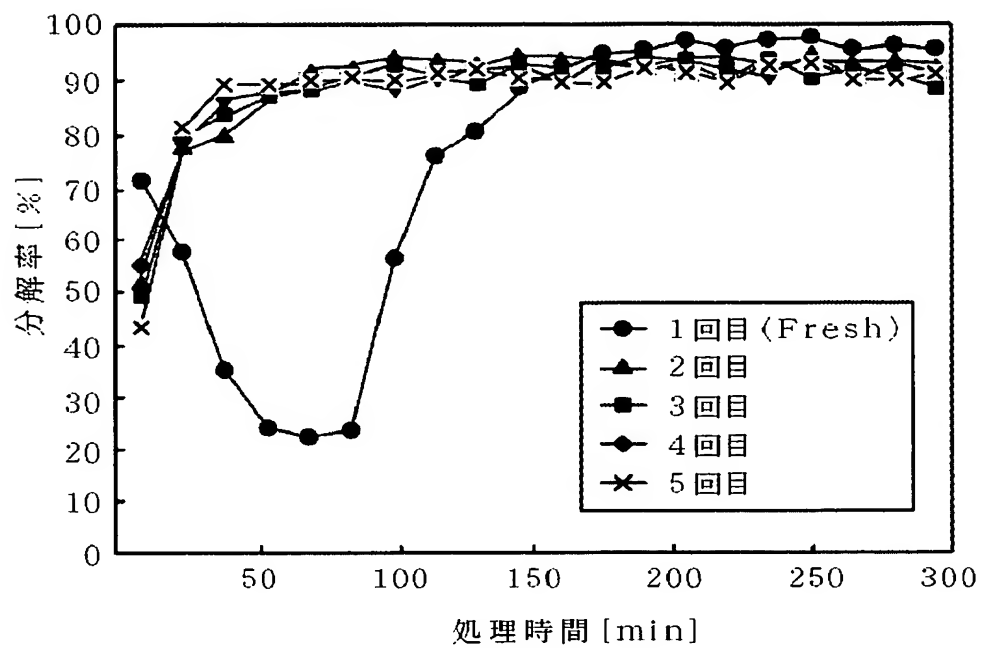
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 揮発性有機物例えばアセトアルデヒドを含む気体を光触媒を用いて高い分解率で浄化すること。

【解決手段】 チタニアを担持させた前記担体に、前記金属の化合物を担持させ、この金属の化合物を第1の処理温度の加熱雰囲気中で水素還元した後、当該第1の処理温度よりも高くない第2の処理温度の加熱雰囲気中で酸化して光触媒を得る。この場合、金属が極めて強い還元状態から解除され、微細粒子となった当該金属が触媒上に高分散化して高い触媒活性が得られる。そして例えばブラックライトにより光触媒に光と熱とを供給しながら気体を浄化処理すると、光触媒作用と熱触媒作用とが相俟って高い分解率で揮発性有機物を分解できる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 4 6 3 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 2 1 3 5 4 0 6 ]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 4 月 1 5 日
[変更理由]	新規登録
住 所	福岡県福岡市東区松島 6 丁目 3 番 2 2 号
氏 名	株式会社サンデコール

特願 2 0 0 3 - 0 4 6 3 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 3 0 7 3 4 5 5 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 2 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

福岡県福岡市早良区原 5 丁目 2 - 2 7 - 1 0 3

氏 名

中野 勝之